

# ИЗУЧЕНИЕ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Бревнова Н.П., Чернышов М.В., Половов И.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Расплавленные галогениды обладают целым рядом уникальных свойств, что делает их востребованными в различных областях современных инновационных технологий. С другой стороны, изучение физико-химического поведения переходных металлов в галоидных солях позволяет глубже понять природу и строение комплексных соединений в ионных средах. Наиболее важная информация о структуре ионных жидкостей может быть получена при использовании структурочувствительных методов исследования, в частности *in situ* электронной спектроскопии поглощения.

В настоящей работе представлены результаты спектроскопического исследования процессов анодного растворения металлического ниобия, растворения пентахлорида ниобия, хлорирования различных оксидов ниобия ( $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). В специальной серии экспериментов поведение ниобия в хлоридных расплавах было изучено методом спектроскопии электрохимии. Все эксперименты были проведены в эвтектических смесях  $(\text{Li-K})\text{Cl}_{\text{эвт}}$ ,  $(\text{Na-Cs})\text{Cl}_{\text{эвт}}$  и эквимольном расплаве  $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}$  в интервале температур от 450 до 750 °С. Съемку электронных спектров поглощения (ЭСП) в диапазоне от 190 до 1700 нм выполняли на оригинальной установке, созданной на базе спектрометров AvaSpec-2048FT и NIR256. Электрохимические измерения осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения с использованием поенциостата/гальваностата Autolab 302N. Все операции с гигроскопическими веществами, включая сборку спектроскопических ячеек, осуществляли в перчаточном боксе, заполненном аргоном, в котором содержание влаги и кислорода контролируется на уровне менее 1 ppm. Для определения средней степени окисления ниобия в замороженных плавах использовали метод оксидиметрии.

Установлено, что основными продуктами анодного растворения ниобия являются соединения ниобия (III),  $\text{NbCl}_6^{3-}$ . Увеличение плотности тока и продолжительности гальваностатического электролиза или рост потенциала, приложенного к ниобиевому аноду в ходе потенциостатического анодного растворения, ведут к образованию комплексных ионов  $\text{Nb(IV)}$ ,  $\text{NbCl}_6^{2-}$ . Зафиксировано явление переноса ниобия на ок-

сидную керамику, приводящее к уменьшению концентрации ниобия в электролите и отсутствию на ЭСП изобестической точки, соответствующей равновесию  $\text{NbCl}_6^{3-} \leftrightarrow \text{NbCl}_6^{2-}$ . Бескислородные соединения ниобия (V) образуются в ходе электроокисления расплавов, содержащих ионы Nb(III) или Nb(IV), при потенциалах  $-0.4 \div -0.5$  В (относительно хлорного электрода сравнения). Введение  $\text{NbCl}_5$  в хлоридный расплав также приводит к образованию комплексов ниобия (V),  $\text{NbCl}_6^-$ . Однако, увеличение концентрации ионов Nb(V) в электролите приводит к их частичному разложению.

Основным продуктом хлорирования оксидов ниобия газообразным хлором являются кислородсодержащие соединения ниобия (V),  $\text{NbOCl}_4^-$ . В случае, когда в качестве хлорирующего агента для хлорирования NbO и  $\text{NbO}_2$  использовался хлороводород, средняя степень окисления ниобия в расплаве была близка к четырем. ЭСП таких расплавов нами отнесены к поглощению комплексных ионов  $\text{NbOCl}_4^{2-}$ . Их электровосстановление приводит к образованию нерастворимых в электролите ниобиевых бронз, а продуктом анодного окисления подобных электролитов являются комплексы  $\text{NbOCl}_4^-$ .

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ИОДОГАЛОГЕНИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Бурыкин И.В., Черновьянц М.С., Красноперова И.В.*

Южный федеральный университет

344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

При проведении исследований по созданию органических препаратов активного иода необходимо установление взаимосвязи между структурой органического галогенида и его способностью к образованию координационных соединений с молекулярным иодом, а также тенденцией изменения устойчивости иодогалогенидов в растворе и твердой фазе. В настоящей работе были получены и исследованы иодогалогениды на основе пиридиниевых катионов конденсированных с урацильным циклом: I ( $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=R_3=\text{NO}_2$ ), II ( $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=R_3=\text{Br}$ ); III ( $R_1=\text{H}$ ,  $R_2=R_3=\text{OCH}_3$ ).

Для определения состава и устойчивости, образующихся иодогалогенидов готовили серии хлороформных растворов, в которых при постоянной концентрации галогенида  $1.0 \cdot 10^{-4}$  М меняли концентрацию молекулярного иода – от недостатка до 3-5-кратного избытка. Каждая серия растворов снималась в интервале температур от 10 до 35 °С. Предварительно устанавливали коэффициент молярного светопоглоще-